

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-134984

(43) 公開日 平成7年(1995)5月23日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/02	B			
	C			
4/58				
10/40	Z			

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平5-281028
(22) 出願日	平成5年(1993)11月10日

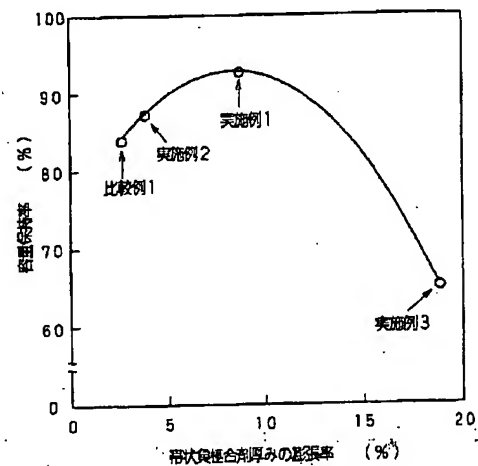
(71) 出願人	000002185 ソニー株式会社 東京都品川区北品川6丁目7番35号
(72) 発明者	影山 雅之 東京都渋谷区渋谷2丁目22番3号 株式会 社ソニー・エナジー・テック内
(74) 代理人	弁理士 小池 晃 (外2名)

(54) 【発明の名称】 円筒型非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【構成】 円筒型非水電解液二次電池において、負極合剤として、少なくとも(002)面の面間隔が3.70 Å以上、真密度が1.70 g/cm³未満、且つ空気気流中における示差熱分析で700℃以上に発熱ピークを有しない炭素質材料と、炭素繊維及び結着剤よりなる混合物を用いる。

【効果】 負極が十分に体積膨張し、これにより渦巻状電極体外周と電池缶内周のクリアランスが埋まって電極の巻き絡みが防止され、負極/正極間に適度な圧力が生じる。したがって、電池反応が円滑に進行するようになり、高い電池容量が確保できるとともに優れたサイクル特性が得られる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 板状負極と板状正極とがセパレータを介して積層され、この積層体が渦巻き状に巻回されることで構成された渦巻き電極を有し、

上記板状正極は、板状の正極集電体表面に、少なくともリチウム遷移金属複合酸化物、導電剤及び結着剤よりなる正極合剤が塗布されてなり、

上記板状負極は、板状の負極集電体表面に、少なくとも(002)面の面間隔が3.70Å以上、真密度が1.70g/cm³未満、且つ空気気流中における示差熱分析で700℃以上に発熱ピークを有しない炭素質材料と、炭素繊維及び結着剤よりなる負極合剤が塗布されてなることを特徴とする円筒型非水電解液二次電池。

【請求項2】 上記負極合剤は、非水電解液の吸液あるいはリチウムのドーブによって3~14%の膨張率で体積膨張することを特徴とする請求項1記載の円筒型非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、円筒型非水電解液二次電池に関し、特に充放電サイクル特性の改善に関する。

【0002】

【従来の技術】近年の電子技術のめざましい進歩は、電子機器の小型・軽量化を次々と実現させている。それに伴い、移動電源としての電池に対しても、益々小型・軽量且つ高エネルギー密度のものが求められるようになっている。

【0003】従来、一般用途の二次電池としては鉛電池、ニッケル・カドミウム電池等の水溶液系電池が主流であった。しかし、これらの電池はサイクル特性には優れるものの、電池重量やエネルギー密度の点で十分満足できるものとは言えない。

【0004】一方、最近、負極にリチウムやリチウム合金を用いた非水電解液二次電池が注目を集めている。この電池は高エネルギー密度を有し、自己放電も少なく、しかも軽量であり、二次電池として優れた特徴を有している。しかし、充放電サイクルの繰り返しに伴い、リチウムがデンドライト状に結晶成長し、セパレータの孔、繊維の空隙を通過して、終には正極に到達し内部短絡を起こすことや、リチウムが不活性化して粉末状に析出する等の欠点があり、このことが実用化への大きな障害になっている。

【0005】そこで、負極にリチウムやリチウムイオンをドーブ/脱ドーブできるコークス類、グラファイト類や有機高分子焼成体等の炭素質材料を使用する非水電解液二次電池が提案されている。この電池は、上述のような充放電サイクルの繰り返しによってリチウムがデンドライト状に結晶成長するといったことがなく、電池電圧が高く、高エネルギー密度が得られることから大きな期待がよせられている。

【0006】この場合、負極に用いる炭素質材料としては、例えば特開昭62-122066号公報、特開昭62-90863号公報等に開示されているように、(002)面の面間隔が3.40~3.60Å、真密度が1.70~2.20g/cm³程度のものが用いられるのが通常である。しかし、(002)面の面間隔、真密度のような形態的パラメータが上記範囲の炭素質材料は、リチウムのドーブ可能量が不十分で、電池のエネルギー密度を決定する大きな要因であるところの炭素の単位重量当たりの容量(mAh/g)を、理論値(理論的には、炭素原子6個に対してリチウム原子1個の割合で、ドーブされる)の半分程度しか得ることができないことが判明している。

【0007】そこで、さらに特開昭63-21795号公報には(002)面の面間隔が、3.70Å以上、真密度が1.70g/cm³未満、且つ空気気流中に於ける示差熱分析で700℃以上に発熱ピークを有しない炭素質材料を負極に用いると、サイクル寿命に優れるだけでなく放電容量も大きな非水電解液二次電池が実現することが示されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】ところが、特開昭63-21795号公報に開示されているような形態的パラメータを有する炭素質材料は、大きなリチウムドーブ量を有するもののリチウムドーブによる体積膨張率が小さいといった欠点がある。

【0009】すなわち、リチウムのドーブ/脱ドーブが可能な炭素質材料は、リチウムがドーブされると体積が膨張するといった特性を有する。炭素質材料を負極に用いる非水電解液二次電池では、このような炭素質材料の体積膨張を利用して各部材同士の間に圧力を高め、接触性を確保している。したがって、リチウムドーブによる体積膨張率の小さい炭素質材料を用いた場合には、このような作用が得られないために接触不良が生じ、電極反応の円滑性が損なわれる。

【0010】このような不都合を解消するため、特開平5-234593号公報では、コイン型の非水電解液二次電池の負極ペレットに、上記形態的パラメータを有する炭素質材料の他に、リチウムのドーブによって大きく体積膨張する炭素質材料を添加することで、負極ペレットとその上に積層される負極集電体との接触性を確保するようにしている。

【0011】しかしながら、これら炭素質材料を負極に使用する非水電解液二次電池は、その高エネルギー密度性、軽量性から、ビデオ・カメラやラップ・トップ・パソコン等の比較的消費電流の大きな携帯電子機器への適用が主流になるものと考えられる。比較的消費電流が大きな電子機器に用いる供給電源の形式としては、板状負極と板状正極とがセパレータを介して積層され、この積層体が渦巻き状に巻回されてなる渦巻き電極体が円筒状

の電池缶内に収容された、円筒形式が好ましい。これは、上記渦巻式電極体が、電極面積が大きくとれ、耐重負荷特性に優れるからである。

【0012】ところが、円筒型非水電解液二次電池の場合には、コイン型の場合と異なり、炭素質材料の体積膨張によって、渦巻式電極体の容量を大きくし、該渦巻式電極体外周と電池缶内周のクリアランスを埋めて電極の巻き緩みを防止するとともに、正極/負極間に適度な圧力を生じさせることを期待している。したがって、コイン型の非水電解液二次電池とは、炭素質材料に求められる体積膨張率や、炭素質材料の体積膨張が電極反応に及ぼす効果が異なるものと考えられる。

【0013】このため、コイン型非水電解液二次電池に用いた手法、条件をそのまま円筒型非水電解液二次電池に適用しても充放電サイクル特性のさらなる改善にはつながらず、新たに条件を詳細に設定することが必要である。

【0014】そこで、本発明はこのような従来の実情に鑑みて提案されたものであり、負極が十分に体積膨張し、渦巻式電極体外周と電池缶内周のクリアランスが適正であるとともに負極/正極間に適度な圧力が生じており、高電池容量であって且つサイクル特性に優れた円筒型非水電解液二次電池を提供することを目的とする。

【0015】

【課題を解決するための手段】上述の目的を達成するために、本発明の円筒型非水電解液二次電池は、板状負極と板状正極とがセパレータを介して積層され、この積層体が渦巻き状に巻回されることで構成された渦巻式電極を有し、上記板状負極は、板状の負極集電体表面に、少なくとも(002)面の面間隔が3.70Å以上、真密度が1.70g/cm³未満、且つ空気気流中における示差熱分析で700℃以上に発熱ピークを有しない炭素質材料と結着剤よりなる負極合剤が塗布されてなり、上記板状正極は、板状の正極集電体表面に、少なくともリチウム遷移金属複合酸化物、導電剤及び結着剤よりなる正極合剤が塗布されてなる非水電解液二次電池において、上記負極合剤に、炭素繊維が添加されていることを特徴とするものである。

【0016】また、上記負極合剤は、非水電解液の吸液あるいはリチウムのドーブによって体積が3~14%の膨張率で膨張することを特徴とするものである。

【0017】円筒型非水電解液二次電池は、板状負極と板状正極とがセパレータを介して積層され、この積層体が渦巻き状に巻回されてなる渦巻式電極体が、円筒状の電池缶内に収容されて構成されている。

【0018】本発明では、上記板状負極に用いる負極合剤として、少なくとも(002)面の面間隔が3.70Å以上、真密度が1.70g/cm³未満、且つ空気気流中における示差熱分析で700℃以上に発熱ピークを有しない炭素質材料と、炭素繊維及び結着剤よりなる混

合物を用いることで、電池容量とサイクル特性の両立を図ることとする。

【0019】すなわち、上記形態のパラメータを有する炭素質材料は、リチウムドーブ可能量が大きく、電池容量を高める上では適している。しかし、リチウムがドーブされたときの体積膨張率が小さく、負極合剤を体積膨張させて渦巻式電極体外周と電池缶内周のクリアランスを埋める、負極/正極間の圧力を高めるといった作用がほとんど得られない。このため、これと結着剤のみで負極合剤を構成しても、電極反応の円滑性が得られない。

【0020】ここで、負極合剤に上記形態のパラメータを有する炭素質材料の他に炭素繊維を添加すると、炭素繊維はその炭素層間にリチウムがドーブされること、及び電解液を吸収することによって大きく体積膨張するので、上記形態のパラメータを有する炭素質材料が体積膨張しなくとも、この炭素繊維によって渦巻式電極体外周と電池缶内周のクリアランスが埋まり、負極/正極間の圧力が十分高められる。したがって電極反応が円滑に進行し、高い電池容量が確保されるとともに、優れた充放電サイクル特性が得られることになる。

【0021】上記炭素繊維を選択するに際しては、体積膨張したときの形状、負極合剤に生じせしめる体積膨張率、負極活物質としての性能に着目することが望ましい。

【0022】まず、体積膨張したときの形状が繊維の軸方向に対して垂直方向に膨張するもの、いわゆる繊維の径方向に膨張する結晶構造をもつものが好適である。これは、炭素繊維が重なり合うことにより炭素繊維の膨れが直接電極体積の増加に反映され、効率の良い体積膨張が得られるからである。

【0023】また、負極合剤を厚み方向に3~14%体積膨張させ得るもの、さらに好ましくは負極合剤を厚み方向に5~12%体積膨張させ得るものを選定することが望ましい。負極合剤の体積膨張率が3%未満であると、正極/負極間の圧力が不足し、電極反応が良好に進行しない虞れがある。逆に、負極合剤の体積膨張率が14%を超えると、電池缶内における渦巻式電極体の占有体積が大きくなり過ぎ、電解液の注入スペースが確保できなくなって電解液が不足する。

【0024】さらに、リチウムのドーブ/脱ドーブ量が大きく、充放電の繰り返しによって不活性化するリチウム量の少ないもの、すなわち体積膨張性能のみならず負極活物質としての性能にも優れたものを用いるとより望ましい。

【0025】ここで、この炭素繊維を負極合剤に多量に含有させて負極活物質としての機能のほとんどを担わせることも考えられるが、負極合剤中の炭素繊維の含有量が多くなると、負極合剤体積密度が上がらない、負極合剤スラリーを負極集電体に塗布する際に電極不良が多発する等の繊維形状であるが故の様々な不都合が生

じ、好ましくない。なお、通常の場合、炭素繊維は、極少量の添加によって負極合剤に3~14%体積膨張させることができ、この範囲の体積膨張を生じさせるだけの添加量であれば、以上のような不都合を生じることはいない。

【0026】以上のような負極合剤に混合される、(002)面の面間隔が3.70Å以上、真密度が1.70g/cm³未満、且つ空気気流中に於ける示差熱分析で700℃以上に発熱ピークを有しない炭素質材料としては、以下に例示するものがある。

【0027】すなわち、有機材料を焼成等の手法により炭素化して得られる炭素質材料が挙げられる。炭素化の出発原料としてはフルフリルアルコールあるいはフルフリールのホモポリマー、コポリマーよりなるフラン樹脂が好適である。具体的にはフルフリール+フェノール、フルフリールアルコール+ジメチロール尿素、フルフリールアルコール+ホルムアルデヒド、フルフリールアルコール+フルフリール、フルフリール+ケトン類等よりなる重合体が非水電解液二次電池用負極活物質として良好な特性を示す。

【0028】あるいは、原材料として水素/炭素原子比0.6~0.8の石油ピッチを用い、これらに酸素を含む官能基を導入し、いわゆる酸素架橋を施して酸素含有量10~20重量%の前駆体とした後、焼成して得られる炭素質材料も好適である。

【0029】さらには、前記フラン樹脂や石油ピッチ等を炭素化する際にリン化合物、あるいはホウ素化合物を添加することにより、リチウムに対するドーピング量を大きなものとした炭素質材料も使用可能である。

【0030】また、上記炭素繊維としては、気相法により得られる気相成長系炭素繊維、有機高分子繊維を一連の段階的加熱処理によってもとの繊維の形状を保ったまま炭素化して得られるもの、ピッチなどの紡糸、不融化处理等の後に炭素化して得られるもの等がある。例えばポリアクリロニトリル系、セルロース系、ポリビニルアルコール系、フェノール系、ピッチ系等の炭素質及び黒鉛質繊維を単独もしくは二種類以上混合して使用することができる。

【0031】一方、上記板状正極に用いられる正極合剤は、正極活物質、導電剤及び結着剤よりなる正極合剤が塗布されてなるものである。正極活物質としては、二酸化マンガン、五酸化バナジウムのような遷移金属化合物や、硫化鉄等の遷移金属カルコゲン化合物、さらにはこれらとリチウムとの複合物を用いることができる。

【0032】電解液としては、例えばリチウム塩を電解質とし、これを有機溶媒に溶解した電解液が用いられる。有機溶媒としては、特に限定されるものではないが、例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、γ-ブチロラクトン、

テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピオニトリル等の単独もしくは二種類以上の混合溶媒が使用できる。

【0033】電解質も従来より公知のものがいずれも使用でき、LiClO₄、LiAsF₆、LiPF₆、LiBF₄、LiB(C₂H₅)₂、LiCl、LiBr、CH₃SO₃Li、CF₃SO₂Li等がある。

10 【0034】

【作用】本発明の円筒型非水電解液二次電池は、円筒状の電池缶内に渦巻式電極体が収納されてなるものであって、特に負極を構成する負極合剤として、(002)面の面間隔が3.70Å以上、真密度が1.70g/cm³未満、且つ空気気流中における示差熱分析で700℃以上に発熱ピークを有しない炭素質材料と、炭素繊維及び結着剤が混合されてなる混合物を用いる。

【0035】このような負極合剤を用いる円筒型の非水電解液二次電池では、上記形態的パラメータを有する炭素質材料がリチウムドーピング可能量が大きいことから高電池容量が獲得される。

【0036】また、この炭素質材料とともに混合される炭素繊維が、その炭素層間にリチウムがドーピングされること及び電解液を吸液することによって大きく膨張するので、この膨張を反映して負極合剤が体積膨張し、渦巻式電極体外周と電池缶内周のクリアランスが埋まって電極の緩みが防止されるとともに負極/正極間に過度な圧力が生じる。したがって、電極反応が円滑に進行し、良好な充放電サイクル特性が得られる。

30 【0037】

【実施例】以下、本発明の好適な実施例について、図1、図2を用いて詳細に説明する。

【0038】実施例1

本実施例で作成した円筒型非水電解液二次電池の縦断面図を図1に示す。上記円筒型非水電解液二次電池は以下のようにして作成した。

【0039】まず、負極1は次のようにして作製した。出発原料として石油ピッチを用い、これに酸素を含む官能基を10~20重量%導入（いわゆる酸素架橋）した後、不活性ガス気流中1000℃で焼成して、ガラス状炭素に近い性質を持った炭素質材料を得た。この材料についてX線回折測定を行った結果、(002)面の面間隔は3.76Åであった。またビクノメータ法により真比重を測定したところ、1.58g/cm³であった。この炭素質材料を粉砕し、平均粒径10μmの炭素質材料粉末とした。

【0040】このようにして得た炭素質材料粉末を負極活物質担持体とし、これを87重量部、気相成長法炭素繊維（VGCF：昭和電工社製）を3重量部、さらに結着剤となるポリフッ化ビニリデン（PVDF）を10重

量部をはかり採って混合し、負極合剤を調製した。この負極合剤を、溶剤であるN-メチルピロリドンに分散させて負極合剤スラリー（ペースト状）とした。

【0041】そして、負極集電体9となる厚さ10 μ mの帯状銅箔の両面に、この負極合剤スラリーを塗布、乾燥させた後、圧縮成型して帯状負極1を作製した。なお、電極の寸法は、幅41.5mm、長さ720mmに設計し、成型後の負極合剤の厚さは両面共に80 μ mで同一とした。

【0042】正極2は次のようにして作製した。炭酸リチウム0.5モルと炭酸コバルト1モルを混合し、空気中、温度900℃で5時間焼成してLiCoO₂を得た。

【0043】このLiCoO₂を正極活物質とし、これを91重量部、導電剤となるグラファイトを6重量部、結着剤となるポリフッ化ビニリデンを3重量部はかりとって混合し、正極合剤を調製した。この正極合剤をN-メチルピロリドンに分散させて正極スラリー（ペースト状）とした。

【0044】この正極スラリーを、正極集電体10となる厚さ20 μ mの帯状のアルミニウム箔の両面に均一に塗布、乾燥させた後、圧縮成型して帯状正極2を作製した。なお、電極の寸法は、幅39.5mm、長さ660mmに設計し、成型後の合剤厚さは両面共に80 μ mで同一とした。

【0045】以上のようにして作成された帯状負極1と帯状正極2を、厚さ25 μ m、幅44.0mmの微多孔性ポリプロピレンフィルムをセパレータ3として、負極1、セパレータ3、正極2、セパレータ3の順に積層し、この積層体を渦巻状に多数回巻回した。そして、最外周に位置するセパレータ最終端部を、幅40mmのテープで固定することで外径19.6mm、高さ44.0mmの渦巻式電極体を作製した。

【0046】上記渦巻式電極体を、ニッケルめっきを施した鉄製電池缶5内に収納し、電極体上下両面に絶縁板4を配置した。そして、正極集電体10からアルミニウム製正極リード12を導出して電池蓋7に、負極集電体9からニッケル製負極リード11を導出して電池缶5に溶接した。

【0047】この渦巻式電極体が収納された電池缶5の中に、プロピレンカーボネートとジエチルカーボネートとの等容量混合溶媒にLiPF₆を1モル/1なる割合

で溶解させた電解液を注入した。そして、アスファルトで表面を塗布した絶縁封口ガスケット6を介して電池缶5をかしめることにより、電流遮断機構を有する安全弁装置8並びに電池蓋7を固定し、電池内の気密性を保持させることで直径20mm、高さ50mmの円筒型非水電解液二次電池を作成した。

【0048】実施例2

負極合剤の、負極活物質担持体として混合する炭素質材料の混合量を89重量部、気相法炭素繊維（VGCF：昭和電工社製）の混合量を1重量部にしたこと以外は実施例1と同様にして円筒型非水電解液二次電池を作成した。

【0049】実施例3

負極合剤の、負極活物質担持体として混合する炭素質材料の混合量を89重量部、気相法炭素繊維（VGCF：昭和電工社製）の混合量を5重量部にしたこと以外は実施例1と同様にして円筒型非水電解液二次電池を作成した。

【0050】比較例1

負極合剤に、気相法炭素繊維（VGCF：昭和電工社製）を混合せずに、負極活物質担持体として混合する炭素質材料の混合量を90重量部にしたこと以外は実施例1と同様にして円筒型非水電解液二次電池を作成した。

【0051】さらに実施例1、実施例2、比較例1と同様な方法で各合計20個の円筒型非水電解液二次電池を作成した。

【0052】そして、これら電池について、上限電圧4.2V、電流1Aの条件で定電流充電を2.5時間行った後、抵抗6 Ω 、終止電圧2.75Vの条件で定抵抗の放電を行うとった充放電サイクルを繰り返した。そして、1サイクル終了後の電池を充電状態で分解し、帯状負極の負極合剤厚みを測定した。また、10サイクル目の容量（以下、初期容量と称す）及び150サイクル目の容量を測定した。

【0053】各電池について、負極合剤へのVGCFの添加量、負極を電池に組み込む前の負極合剤厚み、充放電サイクルを1サイクル行った後の負極合剤厚み及び10サイクル目容量、150サイクル目容量（いずれも電池20個の平均値）を表1に示す。また、負極合剤の膨張率と容量保持率の関係を図2に示す。

【0054】

【表1】

	添加剤VGCF 添加量	帯状負極の合剤厚み変化		初期容量	150サイクル 容量
		電池作製前	1サイクル目		
		負極合剤厚み	負極合剤厚み		
実施例1	3%	160 μ m	174 μ m	1060mAh	982mAh
実施例2	1%	160 μ m	166 μ m	1030mAh	900mAh
実施例3	5%	160 μ m	190 μ m	1000mAh	650mAh
比較例1	0%	160 μ m	164 μ m	1031mAh	866mAh

【0055】表1からわかるように、負極合剤にVGCFを添加した実施例1～実施例3の電池では、負極合剤に炭素繊維を添加していない比較例の電池に比べて、充放電を1サイクル行ったときの負極合剤の膨張量が大きい。

【0056】このことから、負極合剤に添加する炭素繊維を添加することは、負極合剤の体積膨張率を増大させ、電極反応を円滑化する上で有効であることがわかる。

【0057】しかし、図2を見ると、負極合剤の膨張率には適正範囲があり、膨張率が3～14%の範囲では高い容量保持率が得られるものの、負極合剤の膨張率が3%未満の範囲あるいは14%を超えた範囲では、十分な容量保持率が得られないことがわかる。

【0058】負極合剤の膨張率が3%未満であるときに容量保持率が不足したのは、渦巻式電極体外周と電池缶内周のクリアランスが十分に埋まっておらず、正極/負極間に十分な圧力が生じていないからである。一方、負極合剤の膨張率が14%を超えた範囲で十分な容量保持率が得られなかったのは、負極合剤の占有体積が大きくなり過ぎて電解液を注入するスペースが確保できなくなり、電解液が不足したからである。

【0059】したがって、炭素繊維を負極合剤に混合するに際しては、負極合剤の膨張率が3～14%、より好ましくは5～12%となるような量で混合することが望ましいことがわかる。

【0060】

【発明の効果】以上の説明からも明らかなように、本発

明の円筒型非水電解液二次電池は、負極合剤として、少なくとも(002)面の面間隔が3.70Å以上、真密度が1.70g/cm³未満、且つ空気気流中における示差熱分析で700℃以上に発熱ピークを有しない炭素質材料と、炭素繊維及び結着剤よりなる混合物を用いるので、負極が十分に体積膨張し、これにより渦巻式電極体外周と電池缶内周のクリアランスが埋まり、負極/正極間に適度な圧力が生じる。したがって、電池反応が円滑に進行し、高い電池容量が確保できるとともに優れたサイクル特性が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明を適用した円筒型非水電解液二次電池の一構成例を示す概略縦断面図である。

【図2】負極合剤の膨張率と容量保持率の関係を示す特性図である。

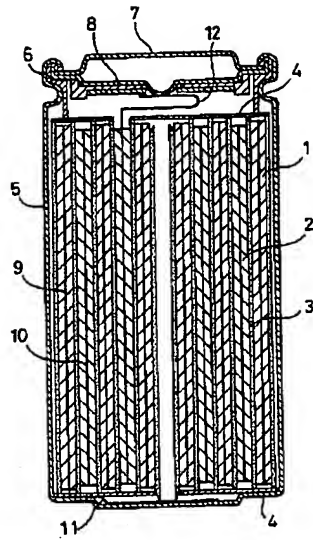
【符号の説明】

- 1・・・帯状負極
- 2・・・帯状正極
- 3・・・セパレータ
- 4・・・絶縁板
- 5・・・電池缶
- 6・・・封口ガasket
- 7・・・電池蓋
- 8・・・安全弁装置
- 9・・・負極集電体
- 10・・・正極集電体
- 11・・・負極リード
- 12・・・正極リード

(7)

特開平7-134984

【図1】



【図2】

